

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 63021763
PUBLICATION DATE : 29-01-88

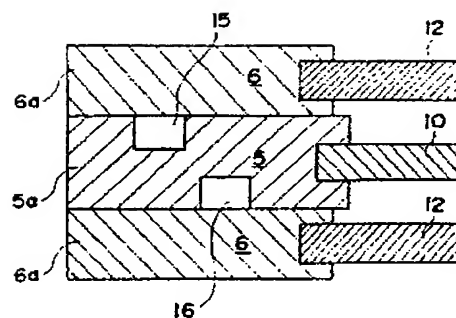
APPLICATION DATE : 15-07-86
APPLICATION NUMBER : 61164783

APPLICANT : MEIDENSHA ELECTRIC MFG CO LTD;

INVENTOR : ITO HIROMICHI;

INT.CL. : H01M 12/08 // H01M 8/02

TITLE : ELECTROLYTE CIRCULATION TYPE
STACKED CELL



ABSTRACT : PURPOSE: To increase the efficiency and life of a cell by forming the frames or frame of a frame-installed electrode and/or a frame-installed membrane with ionomer resin.

CONSTITUTION: A membrane frame 5a of an MC frame-installed membrane 5 and an electrode frame 6a of a plate frame-installed middle electrode 6 are formed with ionomer resin, and the membranes 5 and the electrodes 6 are alternately stacked. The frame material of the electrode 6 and the membrane 5 has a bending elastic modulus of 3000kg/cm² or less and a volume resistivity of 10¹⁴Ω or more.

Liquid passage 16 is formed in the electrode frame 6a and/or the membrane frame 5a, and continuous ribs are installed in the surroundings of the liquid passage 16 and an electrode 12, and the ribs concentrically receive the fastening pressure of the stack to ensure seal. Close adhesion of the contact surface can surely be obtained by only the contact of frame-to-frame, and plastic deformation of the frame material can be prevented. Therefore, the efficiency and life of a cell are increased.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-21763

⑤ Int. Cl.⁴
H 01 M 12/08
// H 01 M 8/02

識別記号 庁内整理番号
C-6728-5H
S-7623-5H

⑬ 公開 昭和63年(1988)1月29日

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 電解液循環形積層電池

⑯ 特 願 昭61-164783

⑰ 出 願 昭61(1986)7月15日

⑱ 発 明 者 伊 藤 裕 通 東京都品川区大崎2丁目1番17号 株式会社明電舎内
⑲ 出 願 人 株 式 会 社 明 電 舎 東京都品川区大崎2丁目1番17号
⑳ 代 理 人 弁 理 士 佐 藤 正 年 外 2 名

明 細 書

1. 発明の名称

電解液循環形積層電池

2. 特許請求の範囲

(1) 枠付電極と枠付膜を所要数交互に積層してなる電解液循環形積層電池において、上記枠付電極及び枠付膜の枠材が曲げ弾性率 3000 kg/cm^2 以下、体積抵抗率 $10^{14}\Omega$ 以上のアイオノマーで形成されることを特徴とする電解液循環形積層電池。

(2) 上記枠材は、枠付電極及び枠付膜のいずれかの枠材が上記アイオノマーで形成されるものである特許請求の範囲第1項記載の電解液循環形積層電池。

3. 発明の詳細な説明

A. 産業上の利用分野

この発明は電解液循環形積層電池例えば亜鉛-酸素電池の積層に必要な枠付電極及び枠付膜の枠材構成に関するものである。

B. 発明の概要

この発明は、常温作動の電解液循環形積層電池の積層主要部をなす枠付電極及び枠付膜と、あるいはそのいずれかの枠材をアイオノマー(イオン架橋ポリエチレン)で形成することにより、電解液のシール性及び液流路の塑性変形の問題を解消するとともに、電池効率、電池寿命及び製造工数などに対して効果の大きい電池を提供するものである。

C. 従来の技術

第3図は、常温作動電解液循環形積層電池、たとえば亜鉛-酸素電池において、従来から実施されているバイポーラ構造の積層構成を示す斜視説明図である。図において、1は枠付端板、2は積層端板、3は電極端板、4はパッキング、5はM

C付枠付膜、6は平板枠付中間電極、7はマニホールド（正極側）、8はマニホールド（負極側）、9はMC形成部、10は膜、11はスベーサメツシユ、12は電極、13は集電メツシユ、14は締付ボルト穴である。

上記の電池構成において、第3図にみられるように、膜10及び電極12はそれぞれMC付枠付膜5及び平板枠付中間電極6として形成され、これらを図のうよに、交互に順次積み重ねて全体を圧着固定して、所定セル分の電池スタックを構成している。一例として電力貯蔵用電池で、とくにロードレベリング（LL）用のものは数MWが最小規模であつて、単セル（1.82V）の積層数は莫大なものを必要とする。

D. 発明が解決しようとする問題点

上記のような従来の積層法を採用している積層電池において、多数のセルを積層するのは高電圧を得るために必要なことである。この場合、電池の運転中は電解液を循環しているもので、各セル内

では圧力がかかった状態になっており、長期間運転するとこの圧力によつて枠の接合面から電解液が漏れるという問題が生じている。この電解液漏れは、環境上、安全上及びその漏れてくる電解液を通して流れる電流による効率低下という問題があるので、従来は、この漏れを防止するため各セル間にパッキングや接着剤あるいはシーラントを適用していた。第2図の断面説明図によつて、具体的に従来とられてきたパッキング構造にフッ素グリースを塗った場合の積層構成法を示す。第2図において、5、6、10及び12は第3図に示したものと同一であり、15及び16はMC付枠付膜5の膜枠体5aに穿設されたチャンネル（液流路）である。図のように膜10の膜枠体5aと電極12の電極枠体6aの間にパッキング4を押入して積層されている。パッキング4には低密度ポリエチレン（以下LDPEとする）シートを、また、枠材5a及び6aにはガラス繊維入り高密度ポリエチレン（以下HDPE）を使用している。上記のLDPEパッキング4は組立直後は電解液

の漏れのないシール状態を示すが、1年、2年と経つにつれて、応力緩和がおこり、漏れが発生するという問題点があつた。

この外、圧縮弾性率の低いゴムをパッキング4に使用した場合は、いわゆる膜が弱く扱いにくいに加えて、枠に穿設されているチャンネル（液流路）15又は16にめり込み、電解液の流れを妨げる問題点があつた。

さらに、パッキング4は、その材質を問わずパッキング構造そのものが、組立時の部品点数を増やすこととなるとともに、積層工程を増やすことになるのでコスト的に大きな問題があつた。

E. 問題点を解決するための手段

この発明は、上記の問題点を解消するためになされたものであり、電極枠及び膜枠、あるいはそのいずれかの枠体にアイオノマーを使用して、パッキングやグリースの不要な2ピース構造とし、シール面がパッキング使用時の状態となるよう構成したものである。

F. 作用

この発明においては、電極枠及び膜枠の両方共、あるいはその片方の枠材にアイオノマーを使用したので、使用した枠体の性質がゴムのパッキング材と同様の弾力性をもつとともに、ポリエチレン（以下PEとする）並の強靱性を備えているので、上記枠同志のみの接合で十分な接合面の密着性が得られる。また、上記枠材とも塑性変形をおこすことがなくなるので、シール性の向上が得られる。その上、従来用いたゴムのパッキングが不要となるため、積層セルスタック長がその分だけ短縮される。なお、上記電極枠と膜枠のどちらか一方には、液流路が設けられているが、この液流路と電極面の周囲に連続した突起ライン（以下リブとする）が周設されている。このリブは積層後の締付圧を集中的にこの部分で受けてシールを確実にさせるようになっている。

ここで、この発明で使用したアイオノマーについて、簡単に説明する。アイオノマーはイオン交換性PEであり、PEの分子鎖にカルボン酸基の

側鎖をもち、このカルボン酸基の一部が金属陽イオン（例えば Z^{++} ）によって分子鎖間で架橋されている。第1表に、アイオノマーとPEとの特性比較を示した。

第1表

樹脂名	項目	引張強さ (kg/cm ²)	延伸率 (%)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	体積抵抗率 ($\Omega \cdot cm$)
アイオノマー	三井化学株式会社 A(イオン) #1855	280 (ASTM D1708)	520 (ASTM D1708)	920 (ASTM D790A)	$10^{14} \sim 10^{15}$
LDPE	昭和電工 5ヶツツク221	90 (JIS K6760)	450 (JIS K6760)	1250 (JIS K7203)	$> 10^{14}$
HDPE	昭和電工 5ヶツツク2200V	315 (JIS K6760)	100 (JIS K6760)	11500 (JIS K7203)	$> 10^{14}$

※1)：三井デュポンポリケミカル株式会社
(DUPONT-MITSUI POLY CHEMICAL CO., LTD.)

第1表から明らかなように、アイオノマーはPEに比べ、かなりの弾力性（ゴムに近い性質）と強靱性を備えている。また架橋程度により体積抵抗率がかわるが、ここで使用するものは架橋程度が小さく、体積抵抗率が $10^{14} \sim 10^{15} \Omega \cdot cm$ 程度以上のもの（PEと同等のもの）とした。

G. 発明の実施例

第1図は、本発明の一実施例を示すもので、膜枠及び電極枠の部分の積層構成の一部を示す部分断面説明図である。図において部品符号は第2図及び第3図で示したものと同一である。

第1図の構成において、MC付枠付膜5の膜枠体5a及び平板枠付中間電極6の電極枠体6aを上記アイオノマーで作製し、第2図の従来使用していたパッキング4を使用することなく、図のように、直接枠付膜5及び平板枠付中間電極6を交互に積み重ねて積層するものである。

上記の積層方法にしたがって、下記のような電池を組み立てて、各種試験を実施し、その効果を調

べた。すなわちこの電池は1600 cm^2 の有効電極面積をもつセル（枠付後寸法は630 $mm \times 520mm$ ）の30セルを第1図に示した積層方式と材料を用いて、第3図のように積層し、両端を長さ15 mm のFRP（端付端板）1で支え、端付ボルト穴によつてスタッドボルト（M12）18本で締め込み試験電池を組み立てた。電池仕様は1KW/8KWhとなる。

上記のアイオノマー樹脂を使用した膜の枠付は射出成形で行った。この枠付作業による枠付膜の製造条件を下記する。材料はZn⁺⁺系のハイミラン#1855（商標：三井デュポンポリケミカル社）とニュークレル#35（商標：三井デュポンポリケミカル社）を3：2に配合したものを使用した。ノズル温度は220℃で、金型温度は40℃で、射出圧力は900 kg/cm^2 程度で成形した。なお、上記ニュークレルは金属イオンで架橋する前の樹脂材で、上記ハイミランに添加して配合することにより架橋の度合いを下げるのできる材料である。

上記試作電池の試験結果は、電解液を通常運転時の流量で循環（圧力0.5kg/cm²）して電池の充・放電試験を行ったが、電解液の漏れは全くなかった。その後300サイクル以上の充・放電を経過しても漏れは認められずサイクル性は十分であることが確認された。また、エネルギー効率も80%を超えるもので、サイクル中この値を下ることなく、電池の諸効率に対して悪影響を与えないことが判明した。

なお、上記実施例においては、電極枠及び膜枠にアイオノマー（ハイミラン#1855）を使用した例について説明したが、この外、電極枠にGF（グラスファイバ）入りHDPPE、膜枠にはアイオノマーを使用したハイブリッド構造のものについても試験を行ったが、実施例と同様の結果が得られた。第2表に、従来の方式による積層電池を比較例として加えて、上記実施例と上記ハイブリッド構造例の3個の電池による30セル積層スタックの仕様及び性能比較をまとめて示した。

第2表

項目	枠材	膜枠、電極枠共 =1) GF入りPE	膜枠：7/47/7- 電極枠：GF入りPE	膜枠、電極枠共 =3) 7/47/7-
積層寸法 (mm)	630Hx520Wx255L	630Hx520Wx255L	630Hx520Wx255L	630Hx520Wx255L
セパ厚 (膜+電極) (mm)	6.4	5.4	5.4	5.4
材料費コスト (千円)	350	335	330	330
漏れ時期	6ヶ月後発生 増し締めを行う	1年後未発生 (継続中)	1年後未発生 (継続中)	1年後未発生 (継続中)
内部抵抗 (Ω・cm)	6.8	5.9	5.9	5.9

(1kW/8kWh 電池)

※1)：比較例（従来の方式）
※2)：ハイブリッド構造例
※3)：実施例

H. 発明の効果

この発明は以上説明したとおり、積層スタックの電極枠及び膜枠、あるいはそのいずれかにアイオノマー樹脂を採用した結果、以下に箇条書で示すような数多くの事項が効果として挙げられる。

- (1) パッキング、グリース、接着剤やシーラントなどの漏れ防止材（又は防止剤）が不要となり、部品点数の減少、組立時間の短縮が達成され、総コストの低減がはかれる。とくに第2表に示したように材料コストで6%の低減が認められる。
- (2) 積層スタック長さがパッキング不要により30セル1スタック当たり30mm短くなり、12%短縮できる。とくに、電力貯蔵用システムを考えた場合2～3MW級電池においては、20m³～30m³の容積減少となる。
- (3) 電極間距離が短縮されることにより、電池内部抵抗が下がり電池効率の上昇がはかれる。
- (4) アイオノマーの弾性とその長期安定性より、増し締め等のメンテナンスが省ける。
- (5) アイオノマー自身透明な樹脂であるから電池

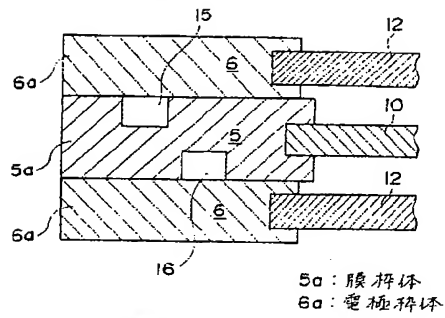
運転中（充放電中）のマニホールド（各セルへ電解液を分配する主管）が見通せ、臭素錯化物の供給具合や、エアの巻き込み等が観察出来る利点がある。

4. 図面の簡単な説明

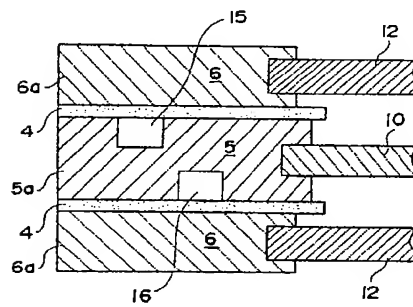
第1図はこの発明の一実施例を示す積層構成の一部を示す部分断面説明図、第2図は従来の積層構成の一部を示す部分断面説明図、第3図は従来のバイポーラ構造の積層構成を示す斜視説明図である。

代理人 弁理士 佐藤 正 年

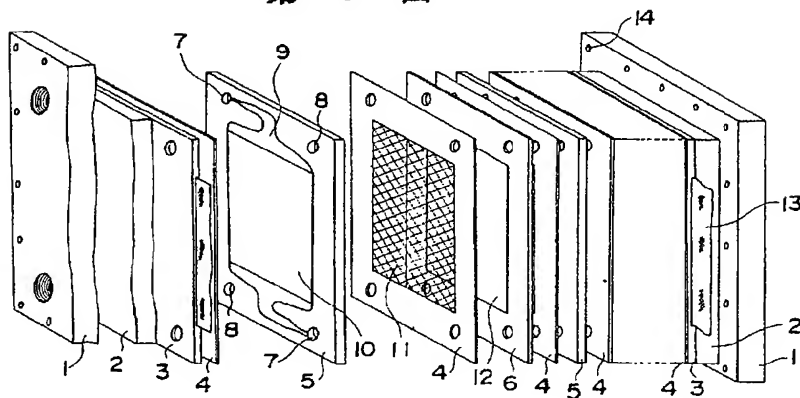
第 1 図



第 2 図



第 3 図



- | | |
|---------------|---------------|
| 1: 締付端板 | 8: マニホールド(陰極) |
| 2: 積層端板 | 9: MC形成部 |
| 3: 電極端板 | 10: 膜 |
| 4: バッキン | 11: スペースメッシュ |
| 5: MC付析付膜 | 12: 電極 |
| 6: 平板析付中間電極 | 13: 集電メッシュ |
| 7: マニホールド(陽極) | 14: 締付ボルト穴 |